

L1 ANSWER 3 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1985-079043 [13] WPINDEX

DNC C1985-034601

TI Di benzylidene-sorbitol (s) purification - by reaction with hydroxylamine.

DC E13

PA (SHOW) SHOWA DENKO KK

CYC 1

PI JP 60032791 A 19850219 (198513) * 3

<--

ADT JP 60032791 A JP 1983-137645 19830729

PRAI JP 1983-137645 19830729

IC C07D493-04

AB JP 60032791 A UPAB: 19930925

The method involves treating (1) dibenzylidene sorbitols with (2) hydroxylamines.

(1) includes e.g. bis (p-methylbenzylidene) sorbitol (hereinafter called cpd.I) , bis (dimethylbenzylidene) sorbitol. Since (2) is an unstable cpd., it is used in the form of salt with an acid e.g. sulphuric acid.

ADVANTAGE - Unreacted raw material i.e. (alkyl) benzaldehyde is removed. In an example 0.5 g of hydroxylamine hydrochloride was dissolved in a small amt. of water and neutralised with 0.6 g of sodium carbonate. 500 g of methanol was added to the soln. with stirring and mixed with 50 g of cpd. I.

(I) was dispersed in the form of emulsion or cream. The dispersion was heated on a hot bath held at 85 deg.C with stirring for 2 hrs. and mixed with 1 of water, filtered and washed with water twice.

The cake obtd. was dried at 85 deg.C in a dryer for 6 hrs. The treatment did not cause any loss of cpd. I which had little odours.

O/O

FS CPI

FA AB

MC CPI: E06-A02; E31-H05

START LOCAL KERMIT RECEIVE PROCESS

BINARY DATA HAVE BEEN DOWNLOADED TO MULTIPLES FILES 'IMAGEnnn.TIF'

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-32791

⑫ Int. Cl.⁴
C 07 D 493/04識別記号
I 0 1庁内整理番号
7252-4C

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ジベンジリデンソルビトール類の製造法

⑮ 特 願 昭58-137645

⑯ 出 願 昭58(1983)7月29日

⑰ 発 明 者 松 比 良 伸 也 大分市大字寒田480番地

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

ジベンジリデンソルビトール類の精製法

2. 特許請求の範囲

ジベンジリデンソルビトール類をヒドロキシルアミンで処理することを特徴とするジベンジリデンソルビトール類の精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジベンジリデンソルビトール類の精製法に関する。

ジベンジリデンソルビトール類は、ポリオレフィン樹脂、特にポリプロピレンに少量添加することにより樹脂の透明性を向上させる効果を有しており、特に透明性を要求する各種容器等の分野の樹脂用添加剤として有用な化合物である。

ところがジベンジリデンソルビトール類は有機溶剤をゲル化する効果が極めて強いので、その製造時に、未反応原料である(アルキル)ベンズアルデヒドを完全に除去することが難しい。このため、これを樹脂に添加した場合、樹脂に臭いがつ

き、これがジベンジリデンソルビトールを前記用途分野に広く用いるに当たっての大きな障害となっていた。

ジベンジリデンソルビトール類の精製法に関しては、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールについて、低級脂族ケトンとの共存下にPH7以上で加熱処理する方法(特開昭57-185287)が提案されており、同方法によればビス(アルキルベンジリデン)ソルビトール中のアルキルベンズアルデヒドの含有量が10~30ppm以下に下げられるとされているが、臭いの点では、精製の程度は不十分であった。

以上のような状況に鑑み、本発明者らは、臭いの改善を目差し、その原因物質である未反応原料のひとつの(アルキル)ベンズアルデヒドの除去に重点をおいて、ジベンジリデンソルビトール類の精製法について鋭意研究した結果、ジベンジリデンソルビトール類をヒドロキシルアミンで処理することを特徴とするジベンジリデンソルビトール類の精製法を完成するに至った。

本発明において、ジベンジリデンソルビトール類としては、ジベンジリデンソルビトール自体、およびビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（*o*-メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（トリメチルベンジリデン）ソルビトール等のビス（アルキルベンジリデン）ソルビトールが例示される。

ヒドロキシアミンは、それ自体は不安定な化合物であるので通常は、塩酸又は硫酸のような酸との塩の形で使用される。

ジベンジリデンソルビトールのヒドロキシルアミンによる処理は、従って、溶媒中に、ヒドロキシルアミンの酸を中和し、又はヒドロキシルアミンを遊離し、しかもジベンジリデンソルビトールのアセタールの加水分解を生じないアルカリ条件下に両者を接触させる方法が、簡便である。この場合において溶媒としては、ヒドロキシルアミン塩及びアルカリを溶解するための少量の水と反応溶媒としてのメタノールあるいは、メタノール水を用いるのが工業的に有利である。使用するヒ

ドロキシルアミン塩の量は、本発明による精製前のジベンジリデンソルビトール中に含まれる（アルキル）ベンズアルデヒドと等モル量ないしその数倍量である。処理温度は、精製反応を促進するために、若干加温することが望ましい。溶媒中における接触処理は、メタノールあるいはメタノール-水溶媒を若干加温するだけでよいので常用圧力下で十分である。

以下に本発明の詳細を実施例にて示すが、以下において、6段階評価法臭気度とは、数人のパネラーが、6段階、即ち 0-無臭、1-何の臭いかわからない程度にわずかに臭う、2-何の臭いかやっとわかる程度に臭う、3-容易に感じられる臭い、4-強く臭う、5-さらに強く臭う、で評価し、その平均をとった数値をいう。

実施例 1

フラスコにヒドロキシルアミン塩塩 0.5 g を少量の水に溶かし、これに炭酸ナトリウム 0.6 g を加えて中和する。これにメタノール 500 g を加えてよく混ぜた後、ビス（*p*-メチ

ベンジリデン）ソルビトール 50 g を加え、乳状ないし、クリーム状によく分散するようにかきまぜる。

これを 85℃ の浴槽上でかきまぜながら 2 時間加温した後、水 1 l を加えて、これを濾過し、水で 2 回洗浄する。得られたケーキを 85℃ 乾燥器中で 6 時間乾燥する。

この処理によるビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトールの損失は実質上無かった。6 段階評価法による臭気強度は 0~1 であった。

こうして得られたビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトールをポリプロピレン樹脂に 0.3 重量% 添加し、成形温度 250℃ にて 10 cm × 10 cm、厚み 2 mm の板状に射出成形したところ、成形品には臭気が殆どなく（臭気 0）、20 ショットの成形でも金型への添加剤の付着はなく、成形品の透明性に変化は無く、比較例 1 の最初の成形品のそれと同等であった。

比較例 1

実施例 1 と同じポリプロピレンに実施例 1 に用

いたと同じ市販のビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール（臭気強度 3）を 0.3 重量% 添加して、実施例 1 と同一条件で、同一の板状成形品を得たところ、成形品には臭いがあり（臭気度 2）、また 10 ショット目位より、成形品の透明性が低下してきた。射出成形後の金型には、添加剤の付着が認められた。

以上、本発明によれば、非常に簡易にジベンジリデンソルビトール類を精製して、その臭いを除去することができ、従ってそれを使用するポリオレフィン樹脂の臭いを消すことができるとともに、成形における添加剤のブリードを消すことができる効果を達成することができる。

実施例 2

水 250 ml にヒドロキシルアミン硫酸塩 0.6 g をとらし、これに炭酸ナトリウム 0.8 g を加えてとらす。

一方、オートクレープにビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール 50 g をとり、メタノール 250 ml を加えてよく混ぜ合わせる。これに

特開昭60-32791(3)

上記のビトロキシルアミン硫酸塩及び炭酸ナトリウムをとかした水溶液を加える。

オートクレーブを閉じ、500rpmで攪拌しながら100℃に加熱し、2時間反応させる。

冷却後、中味をビーカーにとり出し、水1Lを加えてよくかきまぜてから濾過し、水で2回洗浄する。得られたケーキを85℃乾燥器中で8時間乾燥する。

この処理によるビス（P-メチルベンジリデン）ソルビトールの損失は、実質上無かった。また、処理後は、臭気は感じられなくなった。